

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.12.02

28 JUN 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月28日

REC'D 03 MAR 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-398994

[ST.10/C]:

[JP2001-398994]

出 願 人

Applicant(s):

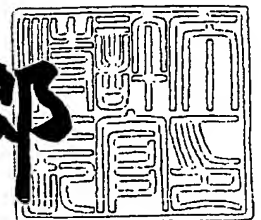
ティーディーケイ株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3005963

【書類名】 特許願

【整理番号】 TD0087

【提出日】 平成13年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 7/26

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 小宅 久司

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 高畑 広彰

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 新井 均

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 宇都宮 肇

【特許出願人】

    【識別番号】 000003067

    【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076129

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松山 圭佑

【選任した代理人】

【識別番号】 100080458

【弁理士】

【氏名又は名称】 高矢 諭

【選任した代理人】

【識別番号】 100089015

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 剛博

【選任した代理人】

【識別番号】 100112689

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐原 雅史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006622

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体製造用スタンプの製造方法、スタンプ及びフォトレジスト原盤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、少なくとも光吸収層及びフォトレジスト層を、この順で形成し、該フォトレジスト層に、前記光吸収層と接する面の反対の面側から光を照射して潜像を形成し、この潜像を現像することにより凹凸パターンを形成してフォトレジスト原盤を製造する工程と、前記フォトレジスト原盤における前記凹凸パターン上に金属薄膜を形成する工程と、該金属薄膜上に金属膜を形成し、前記金属薄膜及び金属膜を前記フォトレジスト原盤から剥離してスタンプを形成する工程と、前記フォトレジスト層に前記金属薄膜を形成する工程の前処理として、前記凹凸パターン表面にPdを付与する工程を有することを特徴する光記録媒体製造用スタンプの製造方法。

【請求項 2】

予め表面に凹凸パターンが形成される光記録媒体製造用のスタンプであって、請求項 1 に記載された製造方法によって製造されたことを特徴とするスタンプ。

【請求項 3】

基板と、該基板上に積層される光吸収層と、該光吸収層に接して積層され且つ潜像の形成及びその現像によって凹凸パターンが形成可能とされるフォトレジスト層と、を有し、前記フォトレジスト層に形成される前記凹凸パターン表面にPdが付与されていることを特徴とするフォトレジスト原盤。

【請求項 4】

請求項 3 のフォトレジスト原盤から製造される光記録媒体製造用のスタンプであって、前記凹凸パターンにより凹凸が形成されている領域であるパターン面に付与されるPdの量Xに対して、凹凸パターンが形成されていない領域であるミラー面に付与されるPdの量Yが、 $0.9X < Y < 1.1X$ に設定されていることを特徴とするスタンプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、グループやプリピットなどの凹凸パターンを有する光記録媒体を製造する際に用いるスタンパ、該スタンパ製造用のフォトレジスト原盤及び前記フォトレジスト原盤を用いるスタンパの製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

光記録媒体の一種である光ディスクには、現在、追記又は書き換え等が可能な光記録ディスクと、予め情報が記録されている再生専用ディスクの2種類が存在する。

【0003】

光記録ディスクにおけるディスク基板にはトラッキング等にご利用されるグループ（案内溝）が形成されており、更にこのディスク基板上に相変化材料や有機色素材料を含有する記録層が積層される。レーザビームを記録層に照射すると、該記録層が化学変化や物理変化を起こして記録マークが形成される。一方、再生専用ディスクのディスク基板上には、予め記録マーク（情報ピット）が凹凸パターンの一部として形成されている。これらの記録マークに読取用のレーザビームが照射されると光反射量の変動し、この変動を検出することによって情報の読み取り（再生）が可能となっている。

【0004】

グループや情報ピット等の凹凸パターンを有するディスク基板を製造するには、この凹凸のネガパターン（これも凹凸パターンの一種である）が予め形成されているスタンパを用いる。例えば、キャビティー内に上記スタンパが固定された金型を用いて射出成型を行い、充填された樹脂に上記ネガパターンを転写してディスク基板を製造する方法が一般的である。

【0005】

凹凸パターンを有するスタンパは、通常、Ni等を含む金属プレートによって構成される。このスタンパを製造する工程として、先ず、上記スタンパの凹凸パターンのネガパターンを有するフォトレジスト原盤を予め作成しておき、このフ

オトレジスト原盤上にメッキによって金属膜を形成する。その後、フォトレジスト原盤から前記金属膜を剥離し、表面洗浄等の所定の処理を行うことでスタンプを得る。

## 【0006】

図5に示される従来のフォトレジスト原盤1を参照しながら、このフォトレジスト原盤1の製造工程について説明する。まず、ガラス基板上2にフォトレジスト層4を形成する。次に、レーザー等のパターンニング用ビームを用いてフォトレジスト層4を露光し、その潜像パターンを現像する。これによって凹凸パターン6がフォトレジスト層4に形成されたフォトレジスト原盤1が得られる。

## 【0007】

このフォトレジスト原盤1を用いてメッキによってスタンプ20を作成するには、図6に示されるように、先ず凹凸パターン6の表面にNi材料等を含んだ金属薄膜8を無電解メッキなどによって形成し、フォトレジスト原盤1に導電性を付与する。

## 【0008】

その後、この金属薄膜8を下地として通電させてメッキを行い、Ni等を含んだ金属膜10を形成する。これらの金属薄膜8及び金属膜10をフォトレジスト原盤1から剥離すれば、凹凸パターン6が転写されているスタンプ20を得ることが出来る。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

近年、光記録媒体の大容量化に伴ってグルーブ等の凹凸パターンが微細化し、その形状誤差が記録・読み取り精度に大きな影響を及ぼすようになってきている。従って、シャープな凹凸パターンをディスク基板に形成することが要求されるが、そのためには、基礎となるフォトレジスト層4の凹凸パターンを高精度（シャープ）に形成する必要がある。

## 【0010】

フォトレジスト層4に形成される潜像パターンの最小幅は、該フォトレジスト層4に到達するレーザービームのスポット径によって制限される。スポット径 $w$ は

、レーザー波長を $\lambda$ 、照射光学系の対物レンズの開口数をNAとしたとき、 $w = k \cdot \lambda / NA$ で表される。なお、 $k$ は対物レンズの開口形状及び入射光束の強度分布によって決定される定数である。

#### 【0011】

ところで、スポット径の限界を論理的には超えない幅のパターンであっても、フォトリソ層4が薄かったりすると、スタンプに転写される凹凸パターンが浅かったり、凹凸パターンの形状が丸みを帯びてしまったり（これをパターンの「ダレ」という）して、シャープさが不足することが知られている。これは、一般的に露光・現像作業中にフォトリソ層4の厚さに変動が生じてしまう（これを「膜減り」という）ことが原因であると考えられている。この厚さ変動は、フォトリソ層4とガラス基板2の間でレーザービームが反射して、この反射光によってフォトリソ層4が必要以上に露光されてしまうことが原因と考えられていた。

#### 【0012】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、レーザービームのスポット径よりも小さい幅のパターンをシャープに形成可能としたフォトリソ原盤の製造方法、フォトリソ原盤及びこれを用いて製造したスタンプを提供することを目的としている。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、光記録媒体の製造方法等について鋭意研究を重ね、スタンプに凹凸パターンをシャープに形成する方法を発案した。即ち以下に示す発明によって、上記目的を達成することが可能となっている。

#### 【0014】

(1) 基板上に、少なくとも光吸収層及びフォトリソ層を、この順で形成し、該フォトリソ層に、前記光吸収層と接する面の反対の面側から光を照射して潜像を形成し、この潜像を現像することにより凹凸パターンを形成してフォトリソ原盤を製造する工程と、前記フォトリソ原盤における前記凹凸パターン上に金属薄膜を形成する工程と、該金属薄膜上に金属膜を形成し、前記金

属薄膜及び金属膜を前記フォトレジスト原盤から剥離してスタンプを形成する工程と、前記フォトレジスト層に前記金属薄膜を形成する工程の前処理として、前記凹凸パターン表面にPdを付与する工程を有することを特徴する光記録媒体製造用スタンプの製造方法。

【0015】

(2) 予め表面に凹凸パターンが形成される光記録媒体製造用のスタンプであって、請求項1に記載された製造方法によって製造されたことを特徴とするスタンプ。

【0016】

(3) 基板と、該基板上に積層される光吸収層と、該光吸収層に接して積層され且つ潜像の形成及びその現像によって凹凸パターンが形成可能とされるフォトレジスト層と、を有し、前記フォトレジスト層に形成される前記凹凸パターン表面にPdが付与されていることを特徴とするフォトレジスト原盤。

【0017】

(4) 上記(3)のフォトレジスト原盤から製造される光記録媒体製造用のスタンプであって、前記凹凸パターンにより凹凸が形成されている領域であるパターン面に付与されるPdの量Xに対して、凹凸パターンが形成されていない領域であるミラー面に付与されるPdの量Yが、 $0.9X < Y < 1.1X$ に設定されていることを特徴とするスタンプ。

【0018】

本発明者は、光吸収層を用い、更にフォトレジスト原盤にPdを付与することで、シャープな凹凸パターンをスタンプに形成することが可能になることを確認した。これは、光吸収層におけるPdの相性と、フォトレジスト層におけるPdの相性が極めて近く、このようなPd自体が、フォトレジスト原盤の表面に均一に付与されるからであると思われる。この結果、光吸収層の特性によってシャープに露光された凹凸パターンを、無電解メッキによって形成される金属薄膜に正確に再現することが可能となっている。

【0019】

以上の結果、光記録媒体のグルーブや情報ピット等もシャープに形成されるの



で、記録・再生特性を向上させることが出来る。又、今後益々進展する凹凸パターンの微細化にも対応可能となることから、光記録媒体の情報記憶（記録）容量を増大させることもできる。

#### 【 0 0 2 0 】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明の実施形態の例について図面を参照して詳細に説明する。

#### 【 0 0 2 1 】

図 1 に、本発明の実施形態の例に係るフォトレジスト原盤 1 0 0 を示す。このフォトレジスト原盤 1 0 0 は、ガラス基板 1 0 2 と、このガラス基板 1 0 2 上に積層される光吸収層 1 0 3 と、この光吸収層 1 0 3 上に積層されるフォトレジスト層 1 0 4 と、を備える。前記フォトレジスト層 1 0 4 は、光吸収層 1 0 3 の反対側（図 1 において上側）からパターンニング用レーザビームにより露光されることによって凹凸パターンの潜像が形成され、この潜像の現像によって一部が除去されて凹凸パターン 1 0 6 が形成されている。なお、現像後は、凹凸パターン 1 0 6 の凹部の底面に光吸収層 1 0 3 の一部が露出していることになる。図 1 の符号 1 0 7 は凹凸パターンが形成されていない領域である非凹凸領域を示す。

#### 【 0 0 2 2 】

なお、後述のように、前記凹凸パターン 1 0 6 はスタンパ 1 2 0 のパターン面 2 0 6 となる。又、凹凸パターンが形成されていない領域はスタンパ 1 2 0 のミラー面 2 0 7 となる。前記露光の際は、パターンニング用ビームが光吸収層 1 0 3 によって吸収されて光反射が抑制され、微細な凹凸をシャープに形成することが可能となっている。

#### 【 0 0 2 3 】

このフォトレジスト原盤 1 0 0 における凹凸パターン 1 0 6 表面には P d （1 0 6 A）が付与されている。具体的には、キャタリスト（P d - S n 化合物）を凹凸パターン 1 0 6 の表面に吸着させると共に、アクセラレータを用いてキャタリストから S n のみを除去することで凹凸パターン 1 0 6 表面に P d を析出させる。

#### 【 0 0 2 4 】

なお、図1では、Pd (106A) の付与状態を膜状にして模式的に示しているが現実の付与状態を表わすものではない。本実施形態の例では凹凸パターン106の領域と、非凹凸領域107でのPdの付与量が、スタンプ120のパターン面206におけるPdの析出量Xに対して、ミラー面207におけるPdの析出量Yが、 $0.9X < Y < 1.1X$ の範囲内となるように設定することが好ましい。

## 【0025】

図2 (A) には、上記フォトリジスト原盤100上にスタンプ120を形成した状態を示す。

## 【0026】

この形成工程では、まず、Pdが析出されている凹凸パターン106表面に、無電界メッキによってNi薄膜108を形成する。

## 【0027】

この際、メッキ溶液中の還元剤が、触媒活性特性を有するPd表面で酸化されるときに電子を放出するので、その電子によって溶液中のNiイオンが還元され、Ni薄膜108が凹凸パターン106に効果的に馴染むようになっている。特に、本実施形態の例では凹凸パターン106の凹部の底面にも十分なPdが付与されているので、その凹凸パターン106に忠実に沿ってNi薄膜108が形成される。

## 【0028】

その後、Ni薄膜108を下地として表面を通電させ、電気メッキによってNi膜110を形成する。Ni薄膜108とNi膜110をフォトリジスト原盤100から剥離させると、図2 (B) のように凹凸パターン106が正確に転写されたスタンプ120を得ることが出来る。このとき、前記Pd (106A) は、Ni薄膜108側に付着している。

## 【0029】

前記スタンプ120において、前記凹凸パターン106の領域に対応してパターン面206が、又、非凹凸領域107に対応してミラー面207が、それぞれ形成されている。

## 【0030】

なお、特に図示しないが、光ディスク基板を製造するには、上記スタンパ120を金型に設置して射出成型等によって製造する。又このスタンパ120を用いて光ディスク基板を製造する以外にも、該スタンパ120をマスタ盤とした電鍍工程によってマザー盤を作成し、このマザー盤で光ディスクを製造しても良い。

## 【0031】

更に、このマザー盤を原盤としてチャイルド盤を作成し、これで光ディスクを製造しても良い。即ち、本発明におけるスタンパ120とは、実際に光ディスクの製造に直接利用される場合に限られず、これをマスタ盤としてマザー盤などを作成することによって光ディスクの製造に間接的に用いるものであっても構わない。

## 【0032】

本実施形態の例のフォトリジスト層104では、光吸収層103を積層することによって鮮明な潜像を描くことが可能となり、シャープな凹凸パターン106を得ることが出来る。それに加えて、無電界メッキの前処理として予め当該凹凸パターン106にPdを付与しているので、凹凸パターン106の形状に沿った正確なNi薄膜108を形成することが可能となっている。

## 【0033】

なお、Ni薄膜108が正確に形成できるのは、凹凸パターン106の凹部に露出された光吸収層103とPdの相性が良いことが大きな要因であると推測される。これらの光吸収層103とPd付与による相乗効果によって、シャープな凹凸パターン106をシャープな状態のままスタンパ120に転写することができ、結果として、スタンパ120に形成される凹凸パターンの「ダレ」が抑制される。このスタンパ120を利用すれば、記録・読み取り（再生）精度の高い光記録媒体を得ることが出来る。

## 【0034】

また、光吸収層が露出する前、すなわち、露光をフォトリジスト層の厚さ方向途中で止める場合にも、Pd付与と光吸収層による相乗効果は得られるので、上記と同様にシャープな凹凸パターンをシャープな状態のままスタンパに転写する

ことができる。

【0035】

更に、本実施形態ではNiを用いたメッキ処理についてのみ説明したが、本発明はそれに限定されるものではなく、他の金属メッキを利用してもよく、あるいはメッキ以外の処理によって金属薄膜を形成する場合にも適用される。更に又、Ni膜10は、電気メッキ以外の手段によって形成される金属膜であってもよい。

【0036】

【実施例】

(実施例：スタンパNo. 1)

研磨されたガラス基板上にカップリング剤層を形成した後、光吸収層をスピコート法により形成した。塗布液には4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(光吸収剤として含有するSWK-T5D60(東京応化工業(株)))を用いた。この塗膜を200度で15分間ベーキングして硬化すると共に残留溶剤を除去し、厚さ140nmの光吸収層とした。次いで、この光吸収層上に、フォトレジスト(日本ゼオン(株)製DVR100)をスピコートし、ベーキングにより残留溶剤を蒸発させて、厚さ25nmのフォトレジスト層とした。

【0037】

その後、ソニー(株)製カッティングマシンを用い、トラックピッチ320nm、グルーブ幅150nmのグルーブパターンの形成を目的として、Krレーザ(波長=351nm)によってフォトレジスト層に対し露光を行い、更に現像を行うことで凹凸パターンを形成して、フォトレジスト原盤を得た。

【0038】

このフォトレジスト原盤のフォトレジスト層表面を界面活性剤で活性化した後、無電界メッキの前処理として、キャタリスト(Pd、Snコロイド)を付与した。次いでアクセラレータ(HBF<sub>4</sub>溶液)によりSnを除去するとともに表面にPdを析出させ、無電界メッキの下準備が完了したフォトレジスト原盤を得た。

【0039】

次いで、このフォトレジスト原盤をNiCl<sub>2</sub>浴に浸漬し、無電界メッキによ

りNi薄膜を形成した。このNi薄膜を下地として電気メッキを行い、Ni膜を形成した。これらのNi薄膜およびNi膜からなる積層体を原盤から剥離し、裏面研磨、表面洗浄を行って、スタンパNo. 1を得た。

## 【0040】

(比較例：スタンパNo. 2)

光吸収層を持たないという条件を除き、スタンパNo. 1作製の際と同様にしてスタンパNo. 2を作製した。

## 【0041】

(評価結果1)

各スタンパに形成された凹凸パターンについて、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて形状を確認した。AFMの探針は窒化シリコン(SiN)針を用いた。測定はノンコンタクトモードにて行い、サンプルとプローブ間の原子間力の変化を画像化した。

## 【0042】

図3(A)にスタンパNo. 1のAFM像を、図3(B)に同断面形状を線図によりそれぞれ示す。又、図4(A)にスタンパNo. 2のAFM像を、図4(B)に同断面形状を線図によりそれぞれ示す。AFM像において、描点の密度が高い領域が凹凸パターンにおける凹部であり、描点の密度が低い、あるいは白抜きの領域が凸部であり、フォトリジスト原盤における凹凸パターンの凸部及び凹部にそれぞれ対応している。又、図3(B)、図4(B)では、凹凸が $0.32\mu\text{m}$ ピッチで形成されている。

## 【0043】

図3、図4を比較すれば明らかなように、本発明を適用して製造されたスタンパNo. 1では、光吸収層の効果によりシャープなパターンが形成され、そのパターンを忠実に転写したことがわかる。

## 【0044】

(評価結果2)

スタンパNo. 1およびスタンパNo. 2のパターン面、ミラー面の表面をESCA( Electron Spectroscopy for Chemi

k a l A n a l y s i s )を用いてPd量分析を行った。結果を表1に示す。  
 なお、パターン面におけるPd量は、E S C Aのスポット径がミリメートル単位の大きさであるため、複数の凹凸に渡る測定値となる。

【0045】

【表1】

Pd 量分析結果			
スタンプ No.1		スタンプ No.2	
パターン面	ミラー面	パターン面	ミラー面
63	62	8	100

(スタンプ No.2のミラー面を100とした)

【0046】

この表1より、光吸収層を用いたスタンプNo. 1には、パターン面、ミラー面の双方にPdが同量存在することが分かる。一方で、スタンプNo. 2においてはパターン面のPd量がミラー面と比較して非常に少ない。これはスタンプNo. 2では、フォトリジスト原盤側の凹凸パターンでの凹部底面であるガラス面が露出しているためであると考えられる。

【0047】

#### 【発明の効果】

本発明では、フォトリジスト層に接した光吸収層によって、シャープな凹凸パターンをフォトリジスト原盤に形成でき、更に、凹凸パターン表面に付与されるPdによりこの凹凸パターンに忠実なスタンプを得ることが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態の例に係るフォトリジスト原盤を示す断面図

【図2 (A)】

同フォトリジスト原盤用いてスタンプを製造途中の状態を示す断面図

【図2 (B)】

同製造されたスタンプを示す断面図

【図3 (A)】

本発明の実施例に係るスタンプに形成された凹凸パターンをA F Mによって解析した状態を示す図

【図 3 ( B )】

同 A F M 解析に基づく凹凸パターンの断面形状を示す線図

【図 4 ( A )】

本発明の比較例に係るスタンプに形成された凹凸パターンをA F Mによって解析した状態を示す図

【図 4 ( B )】

同 A F M 解析に基づく凹凸パターンの断面形状を示す線図

【図 5】

従来のフォトリジスト原盤を示す断面図

【図 6】

従来のフォトリジスト原盤を用いてスタンプを製造する状態を示す断面図

【符号の説明】

1 0 0 … フォトリジスト原盤

1 0 2 … ガラス基板

1 0 3 … 光吸収層

1 0 4 … フォトリジスト層

1 0 6 … 凹凸パターン

1 0 7 … 非凹凸領域

1 0 8 … 金属薄膜

1 1 0 … N i 膜

1 2 0 … スタンプ

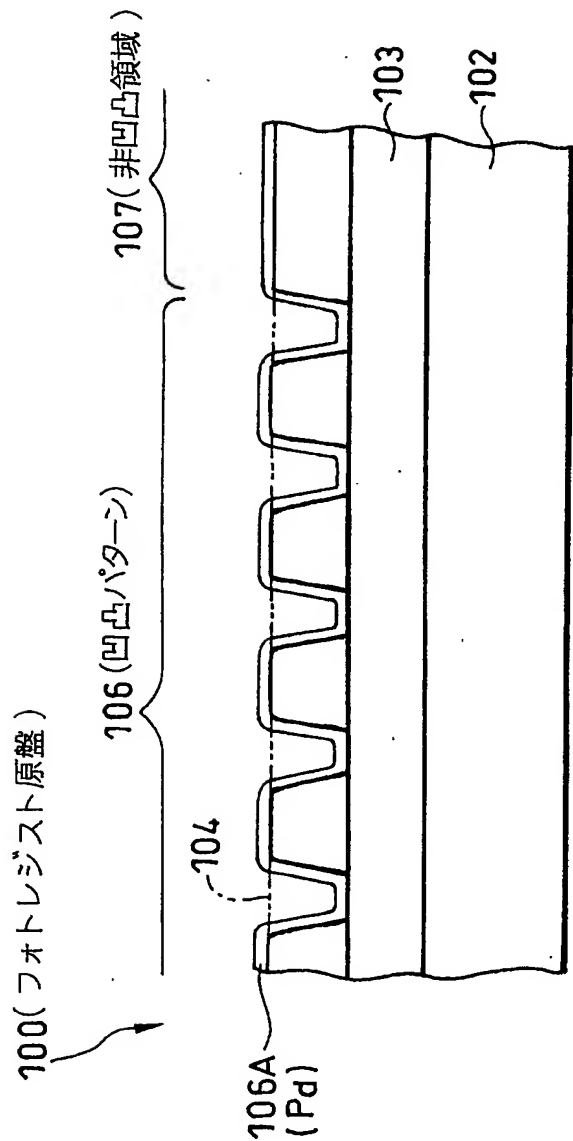
2 0 6 … パターン面

2 0 7 … ミラー面

【書類名】

図面

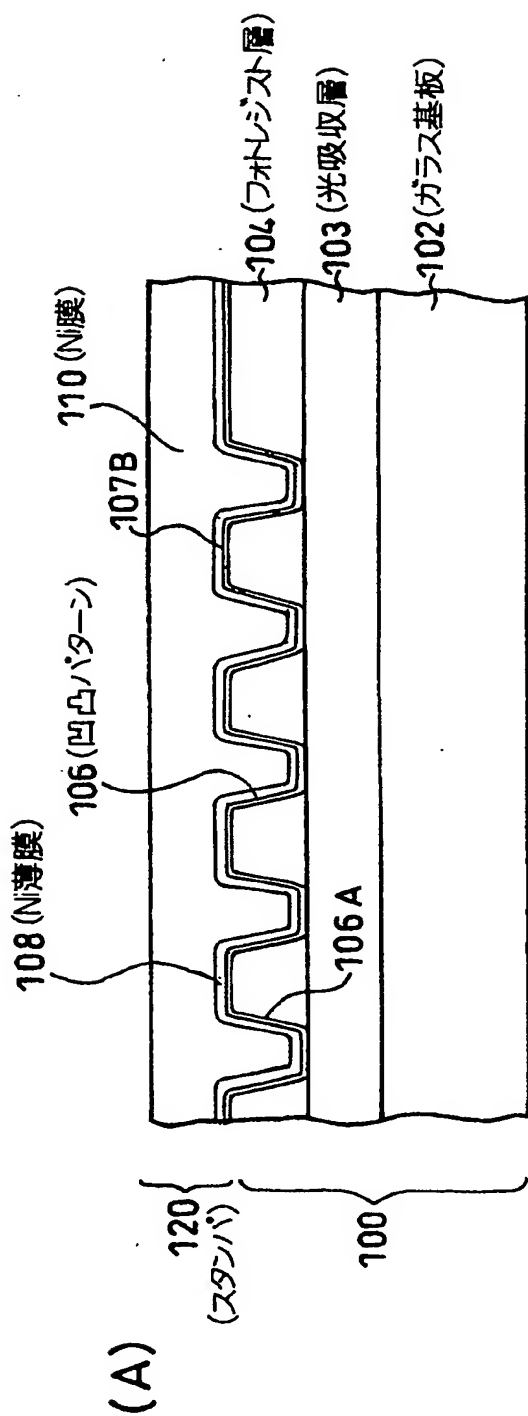
【図 1】



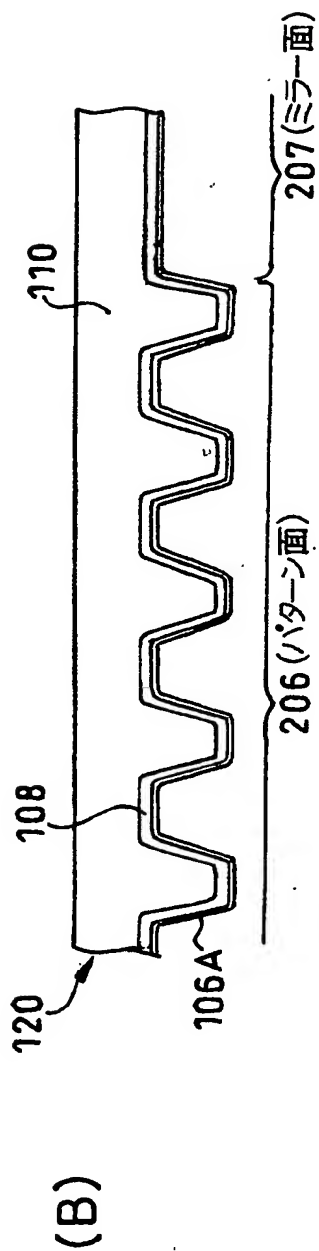
102... ガラス基板  
103... 光吸収層  
104... フォトリジスト層



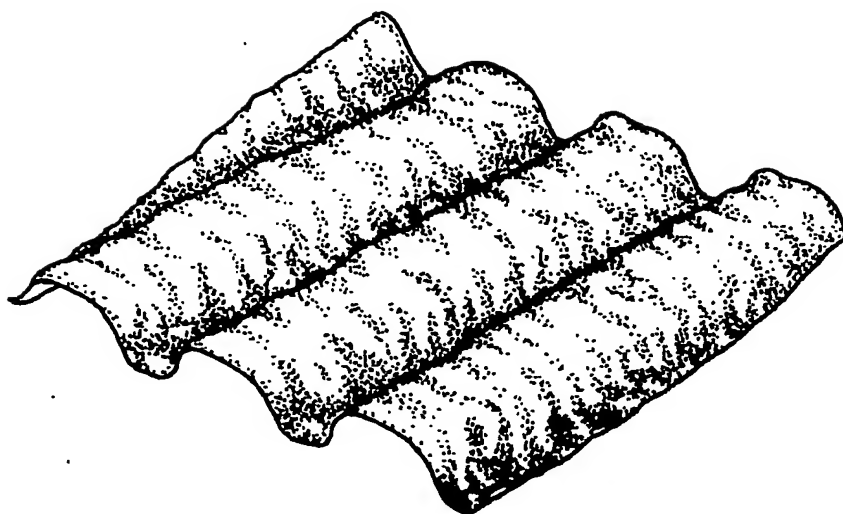
【図 2 (A)】



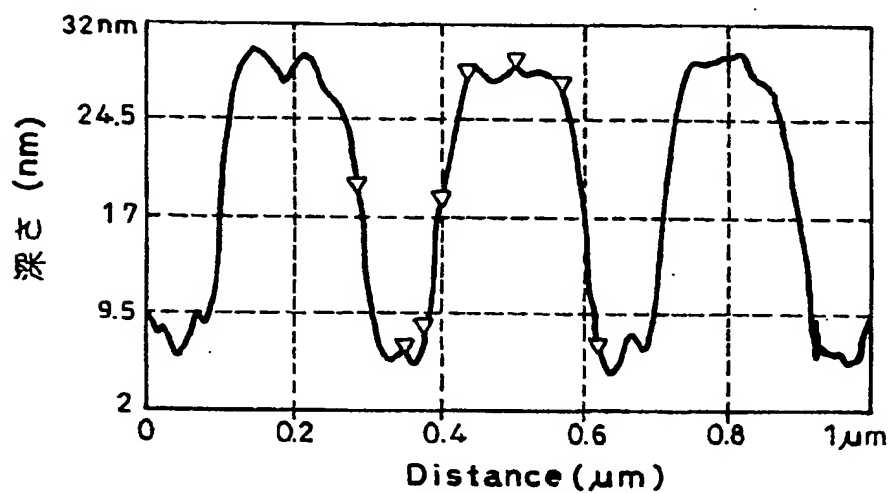
【図 2 (B)】



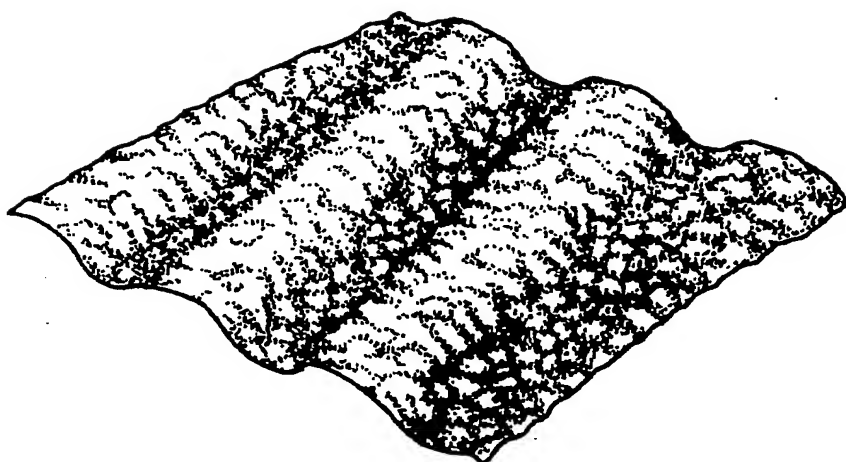
【図 3 (A)】



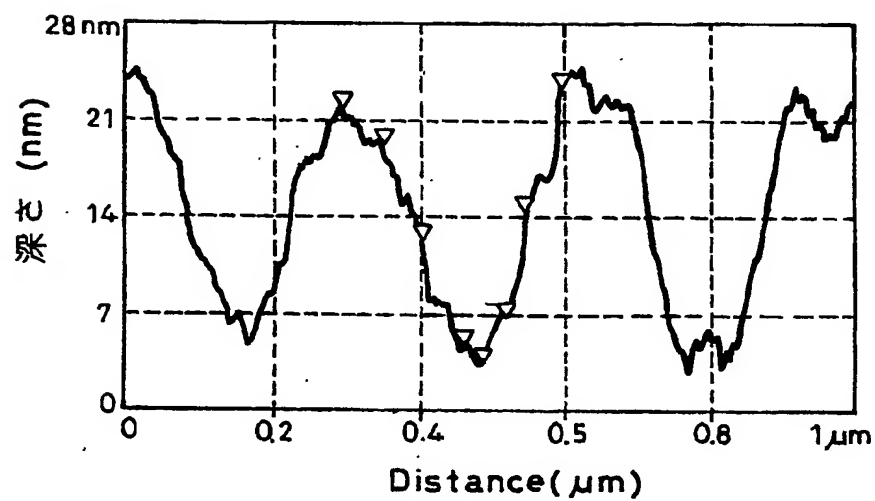
【図 3 (B)】



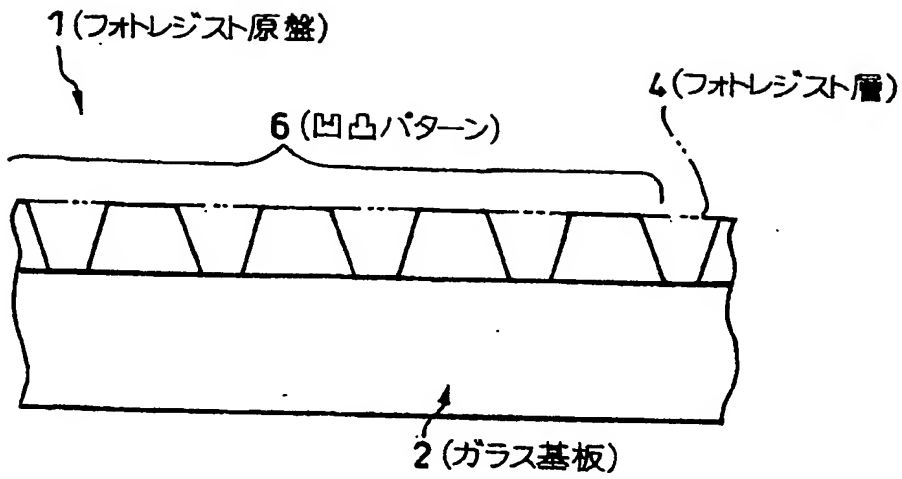
【図4 (A)】



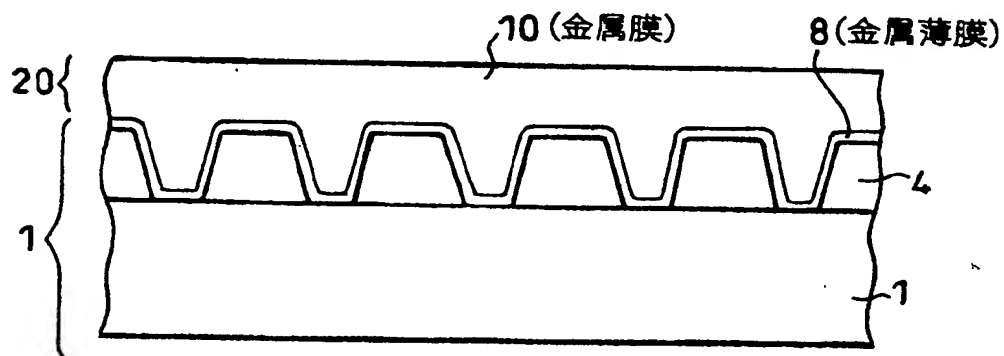
【図4 (B)】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シャープな凹凸パターンが形成されたスタンプを得ると共に、該スタンプを用いて高精度の光記録媒体を製造可能とする。

【解決手段】 基板 1 0 2 上に光吸収層 1 0 3 及びフォトレジスト層 1 0 4 を積層すると共に、フォトレジスト層 1 0 4 に潜像の形成及びその現像によって凹凸パターン 1 0 6 を形成してフォトレジスト原盤 1 0 0 を製造する工程と、このフォトレジスト原盤 1 0 0 における凹凸パターン上への無電解メッキの前処理として、凹凸パターン 1 0 6 表面に P d を付与する工程と、表面に P d が付与された凹凸パターン上に無電解メッキによって金属薄膜 1 0 8 を形成すると共に、この金属薄膜 1 0 8 上に電鍍によって N i 膜 1 1 0 を形成し、この金属薄膜 1 0 8 及び N i 膜 1 1 0 を剥離してスタンプ 1 2 0 を形成する工程と、を有するスタンプ製造方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名	ティーディーケー株式会社